

AMMONIUM STIKSTOF

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure AAC/2/I/B.4 van mei 1996.

Ammoniakale stikstof wordt in nagenoeg alle soorten water aangetroffen.

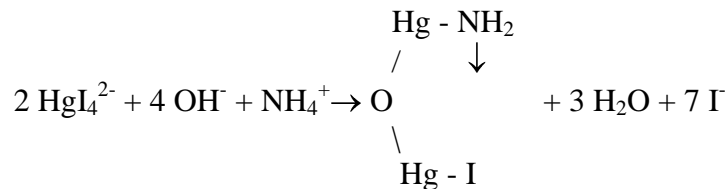
De vorm (NH_4^+ of NH_4OH) waarin de stikstof aanwezig is, is afhankelijk van de pH van het watermonster. De parameter geeft een aanduiding omtrent de aanwezigheid van schadelijke verontreinigingen in het onderzochte water (ammoniumstikstof afkomstig van chemische en/of (micro) biologische reacties). Ammoniak wordt door biologische oxidatie verder omgezet naar nitriet of nitraat. De methode is bruikbaar voor alle (afval)water.

De monsters mogen niet meer dan 2500 mg/l NH_3 bevatten en niet minder dan 5 mg/l NH_3 , vooropgesteld dat er uitgegaan wordt van 50 ml monster.

2 PRINCIPE

De gebufferde watermonsters ($\text{pH} = 7,4 \pm 0,2$) worden aan een stoomdestillatie onderworpen om mogelijke stringen te verwijderen en het ammonium af te zonderen.

Het destillaat wordt opgevangen in een verdunde zoutzuuroplossing. Aan deze oplossing voegt men het Nessler-reagens toe. De hierin aanwezige tetraiodomercuraat anionen ($\text{HgI}_2 + 2 \text{KI} \rightarrow \text{HgI}_4^{2-}$) vormen in een alkalische oplossing een roodoranje jodide met de aanwezige ammoniumionen :



De kleurintensiteit van de oplossing is evenredig met de concentratie aan ammoniumionen in het monster en wordt met een spectrofotometer gemeten bij een golflengte van 440 nm.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Door een stoomdestillatie gaat men de ammoniak afzonderen uit een milieu waarin stoffen aanwezig zijn die de kleurvorming storen. (bv. ijzerconcentraties groter dan 5 mg/l moeten vermeden worden voor een rechtstreekse meting).
- De monsters worden gebufferd bij een neutrale pH ($\text{pH} = 7$) met een fosfaatbuffer om hydrolyse van amines, amides en aminozuren te vermijden. Er bestaat echter gevaar dat calcium en /of magnesiumionen in een concentratie groter dan 250 mg/l gaan neerslaan als hun fosfaten ($\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$). Hierbij worden protonen vrijgesteld die de pH verlagen of de aanwezige ammoniak ten dele neutraliseren. Men kan dit probleem oplossen door de calcium en magnesium-ionen te complexeren met tartraat voor het bufferen.
- Interferentie van chloor (Cl_2) aanwezig in de monsters wordt vermeden door het toevoegen van een lichte overmaat van een natriumthiosulfaatoplossing (3,5 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

- De temperatuur voor de monster- en ijkoplossingen moeten dezelfde zijn bij de kleurontwikkeling.
- Het is aan te raden het destillatietoestel tussen elke monsterdestillatie grondig te reinigen, om resten ammonium te verwijderen. Men destilleert minimum 200 ml over.
- De monsters moeten vrij zijn van zwevende deeltjes.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- stoomdestillatietoestel: voor een schematische voorstelling van het gebruikte toestel wordt verwezen naar de Kjeldahl stikstofbepaling
- spectrofotometer: geschikt voor het uitvoeren van metingen bij een golflengte van 440 nm.
- destillatiekolven (bijgeleverd bij het destillatie toestel)
- volpipetten : 10; 20; 50 ml
- automatische pipet : 0-1000 μ l
- maatkolven : 50; 100; 1000 ml
- kooksteentjes
- gegradueerde bekertjes (opvangen destillaat); 100 ml
- membraanfilter (0,45 μ m)
- cuvetten; 1cm weglengte

5 MONSTERBEHANDELING

Men remt de biologische activiteit in het monster door toevoegen van geconcentreerd zwavelzuur tot een pH 2 - 2,5 (\pm 0,8 ml/l H_2SO_4).

Het monster wordt bewaard bij een temperatuur lager dan 5°C (bij voorkeur net boven het vriespunt)

6 REAGENTIA

- gebidestilleerd water, vrij van ammoniak
- geconcentreerd zwavelzuur : H_2SO_4 (d= 1,84 g/ml)
- zoutzuuroplossing
Brenge 300 ml 0,1 M HCl in 1000 ml.
- zoutzuuroplossing; HCl 0,1 M
Brenge ongeveer 8,3 ml geconcentreerd (d= 1,19 g/ml) zoutzuur, HCl, in een weinig water. Leng aan tot 1000 ml en homogeniseer.
- Ammonium stockoplossing :
Los 3,819 g ammoniumchloride, NH_4Cl , voorafgaandelijk gedroogd bij 100 °C, op in water. Voeg hieraan 5 ml chloroform ($CHCl_3$) toe. Leng deze oplossing aan tot 1000 ml en homogeniseer zorgvuldig. In 1 ml van deze oplossing zit 1 mg N of 1,288 mg NH_4^+
- Controle-stockoplossing, NH_4Cl in water
 $c_{NH_4^+} = 1,000 \pm 0,002$ g/l
- ammonium controle-standaardoplossing :
Brenge 0,75 ml van de controle-stockoplossing in 100 ml water.

- Tweemaal 50 ml hiervan wordt voor de controle gebruikt.
Deze oplossing bevat 7.5 mg NH_4^+ per liter of 5,834 mg N per liter.
- kaliumnatriumtartraatoplossing; ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) :
Los 350 g kaliumnatriumtartraat op in 1000 ml water.
 - Fosfaatbuffer : 0,5 M
Los 14,3 g kaliumdiwaterstoffosfaat, KH_2PO_4 , en 68,8 g dikaliumwaterstoffosfaat, K_2HPO_4 , op in ammoniumvrij water en leng aan tot 1000 ml. De buffer heeft een $\text{pH} = 7,4 \pm 0,2$
 - Nessler-reagens :
Los 100 g kwik (II) jodide, HgI_2 , en 70 g kaliumjodide, KI , volledig op in ongeveer 100 ml ammoniumvrij water. Breng deze oplossing voorzichtig en al schuddend bij een afgekoelde oplossing van 160 g natriumhydroxide, NaOH , in 500 ml water. Leng aan tot 1000 ml en homogeniseer.
Deze oplossing wordt bewaard in een bruine fles, beschermt tegen het licht.
 - Neutralisatie-reagentia :
Natriumhydroxide NaOH , 1 M
Los 40 g NaOH op in ammonium vrij water en leng aan tot 1000 ml.
Zwavelzuur, H_2SO_4 , 1 N= 0,5 M
Breng voorzichtig 28 ml geconcentreerd zwavelzuur in 500 ml en leng aan tot 1000 ml.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Opstellen ijkcurve

- Breng in maatkolven van 50 ml onderstaande volumes van de ammonium stockoplossing. De corresponderende concentratie wordt eveneens aangegeven.

Vstock ml	C_N mg/l	$C_{\text{NH}_4^+}$ mg/l
0	0	0
0,125	2,5	3,22
0,25	5	6,45
0,5	10	12,9
1,0	20	25,8
1,5	30	38,7

- Leng elk van de kolfjes aan tot aan de maatstreep met ammoniumvrij water en homogeniseer. Breng deze oplossing over in een destillatiekolf.
- Voeg achtereenvolgens hieraan 1 ml natriumkaliumtartraatoplossing toe en 10 ml van de fosfaatbuffer, en plaats de kolf dadelijk onder het destillatietoestel, onder toevoeging van een kookregelaar.
- Voer op elk van deze ijkoplossingen een stoomdestillatie uit.
- Het destillaat vangt men op in 75 ml 0,1 M HCl . Bij deze destillatie is het zeer belangrijk dat de afloop van de koeler zich tijdens het destilleren onder het vloeistofoppervlak bevindt.
- Men laat de destillatie net zolang doorgaan tot er precies 250 ml (175 ml destillaat) in de gegradueerde opvangbeker aanwezig is.

- Aan 50 ml destillaat voegt men 1 ml Nesslerreagens toe.
- Men laat de oplossingen een tiental minuten rusten om tot een optimale kleurontwikkeling te komen en men meet de oplossingen binnen het uur. De extinctie van de oplossingen wordt bij een golflengte van 440 nm gemeten na overbrengen in een cuvet met weglengte van 1 cm.

7.2 Monsteranalyse

- Aan 50 ml geneutraliseerd monster wordt 1 ml natriumkaliumtartraatoplossing toegevoegd. Deze oplossing wordt gebufferd op een $\text{pH} = 7,4 \pm 0,2$ door toevoegen van 10 ml fosfaatbuffer (0,5 M).
- Breng in de destillatiekolven kooksteentjes en voer de stoomdestillatie uit zoals aangegeven onder 7.1.
- Neem 50 ml van het destillaat, voeg 1 ml Nessler-reagens toe en laat de kleur zich ontwikkelen.
- Meet de extinctie en bereken de ammoniakconcentratie aan de hand van de ijkkurve.
- Bij te hoge concentraties verdunt men het resterende destillaat. Daarbij dient men rekening te houden met de zoutzuurconcentratie (ontwikkeling van kleur onder dezelfde omstandigheden).

N.B.

Theoretisch kan 75 ml 0,1 M HCl 125 mg NH_3 neutraliseren. Het monstervolume dient aangepast te worden zodat niet meer dan 250 mg NH_3 aanwezig is.

8 CONTROLE-ANALYSEN

- Op regelmatige tijdstippen dient een blanco bepaling uitgevoerd te worden, om verontreiniging van het toestel te controleren.
- Bij iedere reeks van bepalingen wordt een gepaste verdunning van de ammonium controle-oplossing meegedestilleerd. De waarde van het controlemonster mag niet meer dan 5 % afwijken van de werkelijke waarde.

9 BEREKENINGEN

Uit de extinctie meetwaarden van de monsteroplossingen kan men, aan de hand van de calibratiecuve, de concentratie aan ammoniumstikstof afleiden. Men dient rekening te houden met eventuele verdunningen.

10 VEILIGHEID

Zoutzuur HCl

R : 34-37

S : 2-26

- bijtend op ogen, huid en ademhalingsorganen
- enkel te gebruiken in zuurkast
- verwijderd houden van sterke oxidatiemiddelen (chloorgas !)

Ammoniumchloride; NH₄Cl

- reageert met sterke zuren onder vorming van zoutzuurgas en met sterke basen onder vorming van ammoniak.
- de stof kan allergische reacties veroorzaken

Zwavelzuur, H₂SO₄

R : 35

S : 2-26-30

- enkel gebruiken in zuurkast
- bijtend op de ogen, de huid en de ademhalingsorganen
- inademing van damp en/of nevel kan ademnood veroorzaken
- niet met de mond pipetteren
- NOOIT water in zuur gieten, bij verdunnen ALTIJD zuur in water gieten

Kwik (II) jodide, Hg(II)I₂

R : 26/27/28-33

S : 1/2-13-28-45

- de stof werkt bijtend op de ogen, de huid en de ademhalingsorganen
- inname kan ernstige medische gevolgen hebben
- strenge hygiëne is gewenst en het verspreiden van stof dient ten alle prijze vermeden te worden

Kaliumjodide, KI

- de stof werkt prikkelend op de ogen
- een waterige oplossing is zeer corrosief

Natriumhydroxide, NaOH

R : 35

S : 2-26-37/39

- enkel gebruiken in de zuurkast
- bijtend op de ogen, de huid en de ademhalingsorganen
- niet met de mond pipetteren
- oplossen van NaOH in water is een exotherme reactie, goed koelen van recipiënten is aan te raden

11 REFERENTIES

- Chemiekaarten, Gegevens voor veilig werken met chemicaliën, vijfde editie, 1990
- Standard Methods for the examination of water and waste water, 17th edition, 1989
- Bepaling van de ammoniakale stikstof, NBN T 91-251, Belgische Norm, Brussel, 1976
- Ammoniakale stikstof, NBN 498, Belgische Norm, Brussel, 1956